

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication : **2 739 082**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **96 04854**

(51) Int Cl⁶ : B 65 D 81/24, 1/02, C 08 F 236/06 (C 08 F 236/06,
220:14, 220:44)

(12) **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

(22) Date de dépôt : 18.04.96.

(30) Priorité : 21.09.95 FR 9511104.

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : 28.03.97 Bulletin 97/13.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(71) Demandeur(s) : *PERNOD RICARD SOCIETE
ANONYME — FR.*

(72) Inventeur(s) : NOBLE PHILIPPE et ROBICHON
PATRICE.

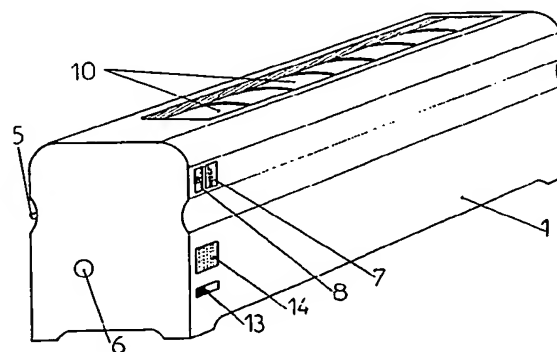
(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire : REGIMBEAU.

(54) **CONDITIONNEMENT DE LONGUE DUREE EN MATIERE POLYMERE CONTENANT UNE BOISSON A BASE DE FRUITS ET/OU DE LEGUMES, UTILISATION D'UN FILM POLYMERE POUR LA REALISATION D'UN TEL CONDITIONNEMENT.**

(57) L'invention concerne un conditionnement de longue durée en matière polymère contenant une boisson à base de fruits et/ou de légumes, caractérisé en ce que le conditionnement est constitué d'une monocouche et en ce que la monocouche est formée d'un terpolymère acrylate de méthyle-acrylonitrile-butadiène.

Elle concerne également un procédé destiné à limiter la dégradation des boissons à base de fruits et/ou de légumes contenues dans un conditionnement en matière polymère, caractérisé en ce que ledit conditionnement est sous la forme d'une monocouche et est constitué d'un terpolymère acrylate de méthyle-acrylonitrile-butadiène.



FR 2 739 082 - A1



La présente invention a pour objet un nouveau conditionnement de longue durée en matière polymère contenant une boisson à base de fruits et/ou de légumes. Elle concerne également l'utilisation d'un film polymère pour la réalisation d'un conditionnement en contact avec des boissons à base de fruits
5 et/ou de légumes afin de limiter la dégradation de celles-ci et un procédé destiné à limiter la dégradation des boissons à base de fruits et/ou de légumes contenues dans un conditionnement en matière polymère.

Les conditionnements pour boissons à base de fruits et/ou de légumes doivent préserver en premier lieu les qualités organoleptiques de ces
10 breuvages. Les conditionnements en verre sont jusqu'à présent les plus couramment utilisés pour leurs propriétés barrières aux gaz, mais surtout pour leur grande inertie chimique. La tendance générale est cependant de remplacer ce matériau par des matières polymères qui présentent les avantages bien connus à divers titres, légèreté, incassabilité.

15 Cependant, l'emploi de tels conditionnements a jusqu'à présent été limité, compte tenu des inconvénients présentés, notamment la perte des qualités organoleptiques au cours du temps, liée à la fois à la perméabilité, mais aussi aux interactions physico-chimiques entre les arômes et le polymère.

Par exemple, un jus de fruit et/ou de légume contenu dans un
20 conditionnement réalisé en polyéthylène téréphtalate (PET) ne résiste pas à un test de vieillissement de six mois. On observe en particulier une oxydation prématurée de celui-ci.

Afin d'éviter cet inconvénient, on a proposé un conditionnement multicouche constitué d'une couche interne d'un copolymère éthylène-alcool
25 vinylique recouverte de part et d'autre d'un film de polyéthylène par l'intermédiaire d'un liant. Néanmoins, un tel conditionnement est opaque ou à la limite présente une transparence de contact si le matériau polyéthylène est remplacé par du polypropylène.

Par ailleurs, les procédés d'extrusion mis en oeuvre pour de tels
30 conditionnements sont complexes ce qui augmente le prix de revient de ces derniers.

On a également proposé des conditionnements multicouches constitués d'une couche interne de nylon (PA) ou d'un copolymère éthylène-alcool vinylique recouverte par deux couches externes en polyéthylène

téréphtalate obtenu par un procédé de co-injection soufflage. Cependant, ces conditionnements ont un prix de revient très élevé du fait des difficultés de fabrication et sont quasiment abandonnés à l'heure actuelle.

On a également proposé un conditionnement monocouche à base de polyéthylène naphthalate (PEN) qui présente d'excellentes qualités de conservation et de transparence. Cependant, ces conditionnements sont également très chers, ce qui limite leur développement.

On a également proposé un conditionnement monocouche à base d'un alliage PET + PA (Polyamide) + sels de Cobalt, qui présente d'excellentes qualités de conservation et de transparence, ainsi que des propriétés en tant qu'absorbeur d'oxygène. Cependant, l'alimentarité de ce matériau n'a jamais pu être démontrée.

L'objet de la présente invention est de proposer un nouveau conditionnement à base d'une matière polymère permettant de préserver les qualités organoleptiques des boissons à base de fruits et/ou de légumes pour une très longue durée, tout en possédant les autres qualités suivantes :

- transparence,
- faible coût de fabrication.

Le conditionnement en matière polymère selon l'invention est caractérisé en ce qu'il est constitué d'une monocouche et en ce que la monocouche est formée d'un terpolymère acrylate de méthyle-acrylonitrile-butadiène.

Par l'expression "boissons à base de fruits et/ou de légumes ", on entend de manière générale les jus, les jus dilués, les boissons aromatisées à base de fruits et/ou de légumes.

Par l'expression "jus de fruits et/ou de légumes ", on entendra dans le cadre du présent exposé les dispersions aqueuses résultant du pressage par tout moyen approprié de la matière présente à l'intérieur des fruits et/ou de légumes éventuellement après les traitements communément utilisés dans l'industrie considérée, notamment les traitements de stabilisation microbiologique (pasteurisation, stérilisation, ajout de conservateur), les traitements de dilution, de filtration, etc. Dans l'ordre de qualité, on citera les purs jus, les jus à base de concentré, les nectars.

Par l'expression "boissons aromatisées aux fruits et/ou aux légumes", on entendra notamment les boissons reconstituées contenant un ou plusieurs arômes naturels ou synthétiques.

5 Parmi les boissons à base de fruits, on peut citer les boissons à base d'orange, de citron, de tomate, de pamplemousse.

Parmi les boissons à base de légumes, on peut citer les boissons à base de :

- | | | |
|----|---------------------|-------------------|
| | - céleri | - carotte |
| | - laitue | - betterave rouge |
| 10 | - artichaut | - oignon |
| | - chou de bruxelles | - asperge |
| | - poivron | - chou fleur |
| | - salsifi | - épinard |
| | - chou vert | - brocolis |
| 15 | - poireaux | - petit pois |
| | - aubergine | - courgette |
| | - bette | - fenouil |
| | - navet | - potiron |
| | - haricot vert | |

20 Parmi les mélanges des différents fruits et légumes, on peut citer à titre non limitatif les mélanges suivants :

- | | |
|----|---|
| | - carotte - citron |
| | - tomate, carotte, céleri, citron, betterave rouge, laitue, oignon |
| | - tomate, céleri, citron |
| 25 | - carotte, orange |
| | - tomate, carotte, céleri, citron, betterave rouge, pamplemousse, orange. |

On pourra également mélanger lesdites boissons avec du lait ou ses dérivés.

30 Par "conditionnement", on entendra tout emballage susceptible de contenir la boisson, que ce soit sous forme de bouteille, de boîte ou d'autres systèmes fermés équivalents, y compris les outres et les poches.

Parmi les terpolymères convenant dans le cadre de la présente invention, on préférera ceux présentant une perméabilité à l'oxygène
35 inférieure à 0,8 cm³.mm/m².jour.bar à 23° C, à une humidité relative de 100%.

Ces matériaux sont disponibles sur le marché ou peuvent être obtenus par l'homme du métier de manière connue.

De préférence, le terpolymère présente un taux de butadiène compris entre 8 et 20 %.

5 Avantageusement, le terpolymère est choisi dans le groupe constitué par le terpolymère dont le taux de butadiène est d'environ 10 % ou le terpolymère dont le taux de butadiène est d'environ 18 %.

Ces polymères sont commercialisés par la société BP Chemicals sous les noms de marque, respectivement Barex 210® et Barex 218®.

10 Le polymère Barex 210® présente une perméabilité à l'oxygène de 0,3 cm³.mm/m².jour.bar à 23°C.

Le polymère Barex 218® présente une perméabilité à l'oxygène de 0,6 cm³.mm/m².jour.bar à 23°C.

15 Ces polymères sont déjà utilisés en tant que conditionnement pour différents produits tels que les articles cosmétiques, les produits chimiques domestiques et les articles à usage médical.

Ils sont également utilisés pour certains produits de consommation comme les huiles de table, les huiles essentielles, les épices, les sauces vinaigrette. Cependant, tous les produits qui ont été conditionnés jusqu'à
20 présent par de tels polymères ne requièrent pas la préservation des arômes qui sont propres aux jus de fruits et/ou de légumes.

En effet, le problème du conditionnement des boissons à base de fruits et/ou de légumes est un problème spécifique du fait de la nature essentiellement aqueuse du liquide dans lequel les substances, notamment
25 aromatiques, sont présentes.

Les huiles essentielles étant peu solubles dans l'eau, elles ont tendance à migrer dans les polymères avec pour conséquences :

- une baisse générale de l'intensité aromatique due à la sorption de l'ensemble des composés aromatiques,

30 - une modification de l'arôme, due à des sorptions préférentielles de certains constituants de l'arôme,

- une dégradation des constituants de l'arôme avec formation au contact du polymère de nouvelles molécules dénaturant le profil organoleptique du produit. Ceci peut se faire soit par réactions chimiques
35 directes avec le substrat, soit par réactions catalysées par le substrat.

Ces phénomènes sont d'autant plus importants dans le cas des boissons que les arômes sont très peu solubles dans l'eau et ont par contre, une forte affinité pour les polymères.

5 La mise en oeuvre de tels polymères est effectuée sur une machine d'extrusion soufflage usuelle telle que celle utilisée pour le PVC avec ou sans bi-orientation.

Il s'agit donc d'une mise en oeuvre peu onéreuse, ne nécessitant pas l'utilisation d'une machine spécifique au produit.

10 Les conditionnements se présentent donc sous la forme d'un matériau monocouche obtenu par extrusion. L'épaisseur de la monocouche varie selon la nature du conditionnement, mais sera de préférence comprise entre 200 et 500 μm .

15 Elle est avantageusement comprise entre 300 et 400 μm mais pourra descendre jusqu'à 50 μm pour les films et aller jusqu'à 1 mm ou plus pour les gros emballages (fûts, ...).

Les conditionnements selon l'invention peuvent conserver une boisson à base de fruits et/ou de légumes tel qu'un jus de fruits et/ou de légumes 12 mois dans les mêmes conditions qu'une bouteille en verre, c'est-à-dire sans dégradation substantielle des qualités organoleptiques.

20 Ils sont de plus transparents, faciles à transformer et bon marché.

L'invention concerne également l'utilisation d'un terpolymère acrylate de méthyle-acrylonitrile-butadiène tel que décrit précédemment sous forme monocouche pour la réalisation d'un conditionnement en contact avec les boissons à base de fruits et/ou de légumes afin de limiter la dégradation de
25 celles-ci.

Elle concerne également un procédé destiné à limiter la dégradation des boissons à base de fruits et/ou de légumes contenues dans un conditionnement en matière polymère, caractérisé en ce que ledit conditionnement sous forme monocouche est constitué d'un terpolymère
30 acrylate de méthyle-acrylonitrile-butadiène tel que décrit précédemment.

L'invention est maintenant illustrée par les exemples suivants donnés à titre illustratif.

Exemple 1

Des bouteilles constituées d'une monocouche de Barex 218® commercialisé par la société BP Chemicals, d'épaisseur moyenne 350 µm, ont été réalisées par transformation sur une machine d'extrusion bi-orientation soufflage pour PVC.

Les bouteilles sont remplies d'un jus d'orange de marque PAMPRYL® à froid après flash pasteurisation et ajout d'un bactériostatique. Le jus a été préalablement désaéré par bullage d'azote avant flashage, et les bouteilles purgées à l'azote avant soutirage. L'oxygène dissous initial est donc très faible, inférieur à 0.5 ppm.

Exemple 2 (comparatif)

Une bouteille de verre de forme similaire à celle de l'exemple 1 a été remplie de la même manière avec le jus d'orange précité. L'épaisseur moyenne du verre est 3 mm.

Exemple 3 (comparatif)

Une bouteille de forme similaire à celle de l'exemple 1 en polyéthylène téréphtalate a été remplie, selon la même méthode, du jus d'orange précité. L'épaisseur moyenne de la bouteille est de 300 µm.

Toutes les bouteilles sont bouchées avec une capsule à joint PE/ALU/PE.

Plusieurs tests physico-chimiques ont été réalisés sur les bouteilles des exemples 1, 2 et 3 afin d'évaluer les propriétés des différents conditionnements.

Exemple 4 - Profil organoleptique

Les bouteilles sont laissées 12 mois à 20°C et les qualités organoleptiques sont mesurées après ce laps de temps. Le jus conditionné en polyéthylène téréphtalate (exemple 3) est rejeté avec des notes oxydées et cuites dominantes. On observe en outre une baisse de l'intensité aromatique ainsi qu'une perte de la typicité ORANGE.

Le jus d'orange conditionné selon l'exemple 1 n'est pas significativement différent du jus d'orange conditionné en verre (exemple 2) qui constitue la référence.

Exemple 5 - Evolution du potentiel redox

La figure 1 annexée représente l'évolution de la proportion des réducteurs totaux en microgramme/litre en fonction du temps pour des prélèvements effectués 1, 3, 6, 9 et 12 mois à partir du début du test. On
5 remarque une évolution similaire entre le conditionnement de l'exemple 1 (selon l'invention) et de l'exemple 2 (verre) alors que le conditionnement de l'exemple 3 (PET) présente un décrochement très important à partir de six mois de vieillissement, ce qui indique une très forte oxydation.

Ce test est en excellente corrélation avec l'évolution des qualités
10 organoleptiques telles qu'elles ont été mesurées à l'exemple 4.

Exemple 6 - Etude du photovieillissement

La photosensibilité des jus étant un facteur très important, déterminant la qualité de ces derniers, les propriétés barrières des matériaux
15 des conditionnements des exemples 1 et 2 ont été évaluées dans l'ultra-violet et les résultats sont indiqués à la figure 2 en annexe dans laquelle la transmittance est indiquée en fonction de la longueur d'onde.

Les conditionnements sont exposés respectivement 48 heures et 7 jours à la lumière solaire et sont comparés à un conditionnement en verre
20 stocké à l'obscurité (témoin).

Après 7 jours d'exposition aux ultra-violet, le jus conditionné selon l'exemple 1 devient plus terpénique, mais les notes cuites et oxydées ne sont pas plus développées que dans le témoin. Le jus conditionné selon l'exemple 2 perd sa typicité ORANGE et est le plus altéré.

REVENDEICATIONS

1. Conditionnement de longue durée en matière polymère contenant une boisson à base de fruits et/ou de légumes, caractérisé en ce que le conditionnement est constitué d'une monocouche et en ce que la monocouche est formée d'un terpolymère acrylate de méthyle-acrylonitrile-butadiène.

2. Conditionnement selon la revendication 1, caractérisé en ce que le terpolymère acrylate de méthyle-acrylonitrile-butadiène présente une perméabilité à l'oxygène inférieure à 0,8 cm³.mm/m².jour.bar à 23°C, à une humidité relative de 100 %.

3. Conditionnement selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le terpolymère présente un taux de butadiène compris entre 8 et 20 %.

4. Conditionnement selon la revendication 3, caractérisé en ce que le terpolymère est choisi dans le groupe constitué par le terpolymère dont le taux de butadiène est d'environ 10 % et le terpolymère dont le taux de butadiène est d'environ 18 %.

5. Conditionnement selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la monocouche présente une épaisseur comprise entre 200 et 500 µm.

6. Conditionnement selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme d'une bouteille.

7. Conditionnement selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la boisson est choisie parmi les purs jus, les jus à base de concentré, les nectars de fruits et/ou de légumes.

8. Conditionnement selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la boisson est choisie parmi les boissons aromatisées aux fruits et/ou aux légumes.

9. Conditionnement selon l'une des revendications 1, 7 ou 8, caractérisé en ce que la boisson à base de fruits est à base d'orange, de citron, de tomate, de pamplemousse ou leur mélange.

10. Conditionnement selon l'une des revendications 1, 7, 8, caractérisé en ce que la boisson à base de légumes est à base de

- | | |
|---------------------|-------------------|
| - céleri | - carotte |
| - laitue | - betterave rouge |
| - artichaut | - oignon |
| - chou de bruxelles | - asperge |

- | | | |
|---|---|---|
| 5 | <ul style="list-style-type: none">- poivron- salsifi- chou vert- poireaux- aubergine- bette- navet- haricot vert | <ul style="list-style-type: none">- chou fleur- épinard- brocolis- petit pois- courgette- fenouil- poitiron |
|---|---|---|

ou leur mélange.

- 10 11. Conditionnement selon l'une des revendications 1, 7, 8, caractérisé en ce que la boisson à base des mélanges suivants :

- 15
 - carotte - citron
 - tomate, carotte, céleri, citron, betterave rouge, laitue, oignon
 - tomate, céleri, citron

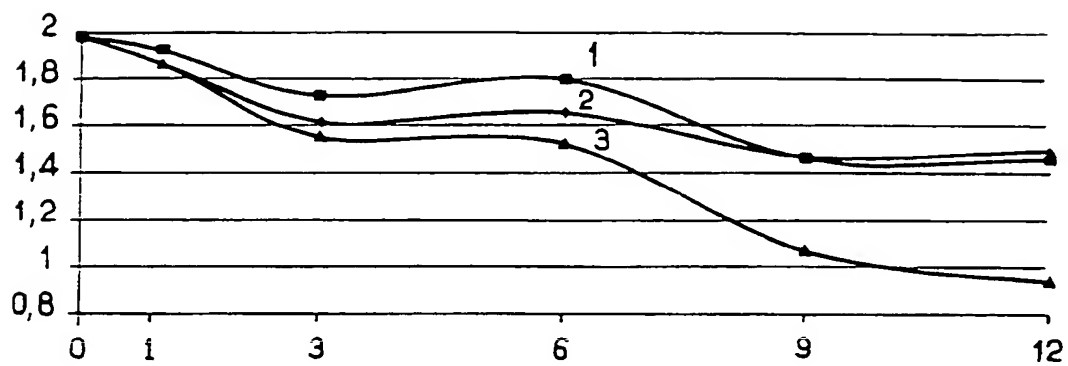
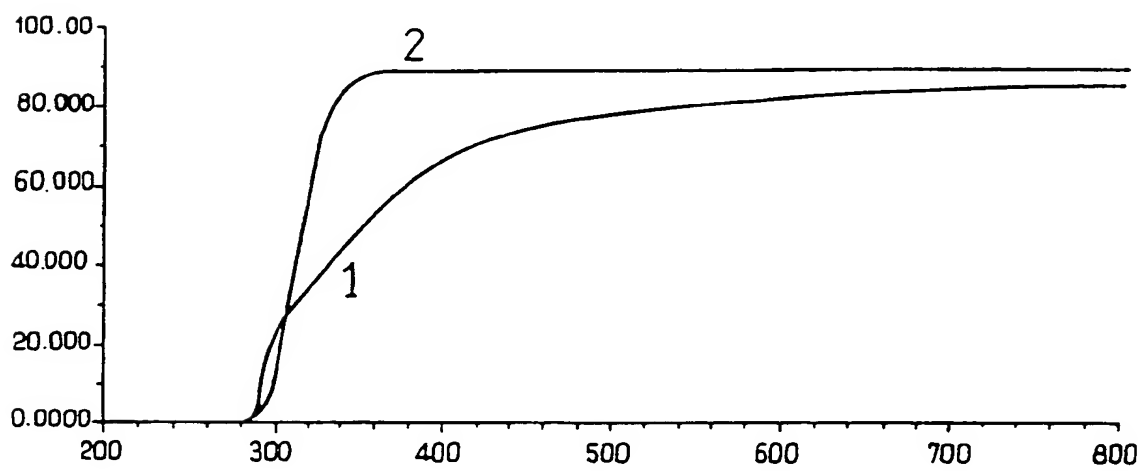
15
 - carotte, orange
 - tomate, carotte, céleri, citron, betterave rouge, pamplemousse, orange.

12. Conditionnement selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite boisson à base de fruits et/ou de légumes comprend du lait ou ses dérivés.

- 20 13. Utilisation d'un film polymère pour la réalisation d'un conditionnement en contact avec des boissons à base de fruits et/ou de légumes afin de limiter la dégradation de celles-ci, caractérisée en ce que le film sous la forme d'une monocouche est un terpolymère acrylate de méthyle-acrylonitrile-butadiène.

- 25 14. Procédé destiné à limiter la dégradation des boissons à base de fruits et/ou de légumes contenues dans un conditionnement en matière polymère, caractérisé en ce que ledit conditionnement est sous la forme d'une monocouche et est constitué d'un terpolymère acrylate de méthyle-acrylonitrile-butadiène.

1 / 1

FIG. 1FIG. 2

